



TITLE:

# III.化学吸着とAnderson模型(講義ノート)

AUTHOR(S):

金森, 順次郎

---

CITATION:

金森, 順次郎. III.化学吸着とAnderson模型(講義ノート). 物性研究 1976, 26(3): C156-C168

ISSUE DATE:

1976-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89174>

RIGHT:

## Ⅲ. 化学吸着と Anderson 模型

阪大理 金 森 順次郎

はじめに

最近化学吸着や触媒作用の議論に、金属磁性について提案された Anderson 模型が用いられることがある。この話はその基礎を解説し、Newns<sup>1)</sup>、Lyo と Gomer<sup>2)</sup>、Anderson と Haldane<sup>3)</sup> などこの模型から出発する理論の意義を論じることによって、今後の問題点を紹介することを目的としている。勉強不足でレビューといえるようなものでないことはお断りしておきたい。

## 1. Anderson 模型の意義と基礎

化学吸着の電子論には大別して三つの方向の研究がある。第一には、吸着原子（あるいは分子）と金属表面の数コないし数十コの原子からなるクラスターについて、Hückel 近似等の方法で分子論的に電子状態を求めようとするものである。いわゆる configuration mixing を考慮するならばこの方法で（クラスターの大きさの問題は別として）近似を高めることも可能であるが、大ていは第 1 近似の段階であるために計算結果の意義に疑問をもつ人も少くない。この方法の難しいところは、分子論でよく知られているように、多中心積分の評価と configuration mixing をどの程度考えればよいかという収れん性の問題である。第 2 の方法は、Slater<sup>4)</sup> の解説に強調されているもので、一電子近似（Hartree-Fock 近似またはそれに当るもの）であるポテンシャルエネルギーの下での電子波動関数を、直接 Schrodinger 方程式を解いて求めようとする。ポテンシャルはセルフ・コンシステントに決めるべきものであるから、この計算を反復してセルフコンシステントな解に到達する。このさい電子相関の影響をどのように取り入れるかがあいまいで、疑問を呈する人もあることは事実である。

第 1 の LCAO 的なアプローチでは、多くの場合電離エネルギーなどの実験値を用いて、吸着エネルギーや電子状態について信頼できるものを求めようとする。第 2 の方法では、nonempirical に計算しようとするのが特徴ともいえる。第 2 の方法は遷移金属その他金属の電子構造でかなり成功を収めているので、今後吸着の問題でも広く用いら

れるであろうが、難点は直観的な把握が難しいことにある。ここで第1, 第2の方法の比較に深入りすることはさけたいが、第2の方法の立場からは、第1の方法では原子軌道を固定して考えているために、化学結合による波動関数の変化を表現するためには実際には多くの configuration mixing を必要とするにもかかわらず、適当に実験値を使って誤魔化していることが批判される。第1の方法の立場からいえば、第2の方法はとくに電子相関の問題で、化学吸着の場合にいつも功く行くとは限らないということが批判できよう。

以上の計算は現在のところ、いずれも、被吸着体である金属を少数の原子のクラスタでおきかえている。原理的には無限平面の表面をもつ金属と吸着原子からなる系で、第2の方法によって電子状態を求めることは可能であるが完全な計算はまだ行なわれていない。電子状態を求める技術の開発という意味で多くの興味ある試みがなされているが主題から外れるので立入らない。Anderson 模型は、このような現状の下で、化学吸着を直観的に理解し、しかも第1の方法と第2の方法の中間に位するアプローチとして、はじめに述べた人達によって化学吸着の問題に応用されたといえる。しかし、後に再び述べるように、現在の段階では、非常に意味のある結論がそれから得られているとは思えない。その理由は、現段階では化学吸着のエネルギーとか、吸着原子によって生ずる電子のエネルギー分布の変化などを適当にパラメタを調節して説明するために用いられているが、元来理論が多くのパラメタを含んでいて、それによって何が積極的な意義をもつ結論として得られたかという問いに答えられないからである。模型を用いる理論の本領は、むしろ興味ある現象の機構の解明にある筈で、それを今後の目標として追求して行かねばならないだろう。

いわずもがなの事を書いて紙数を費したが、そのような今後の発展のために模型の基礎を論じておきたい。Anderson 模型は、ふつうつぎの形で与えられる。ハミルトニアンを

$$\begin{aligned}
 H_A = & \sum_{k,\sigma} E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_s a_{s\sigma}^* a_{s\sigma} \\
 & + \sum_{k,\sigma} (M_{ks}^* a_{k\sigma} a_{s\sigma} + M_{sk} a_{s\sigma}^* a_{k\sigma}) \\
 & + U a_{s\sigma}^* a_{s\sigma} a_{s-\sigma}^* a_{s-\sigma}
 \end{aligned} \tag{1}$$

と書く。ここで  $E_k$  は第1図に示すような吸着原子の存在しない系についてのエネルギー固有値で、 $k$  は状態を指定する添字である。 $E_s$  は吸着原子の電子準位のエネルギー固有値である。なお  $\sigma$  はスピンの向きを指定する。 $M_{ks}$ ,  $M_{sk}$  は  $k$  で指定される金属お

金	真
属	空

第 1 図

よび真空中の電子状態と吸着原子の電子状態の混合を作る行列要素である。最後の項は吸着原子内の電子間相互作用をあらわす。ここで最後の項を Hartree-Fock 近似で 1 電子エネルギー化すれば、問題は 1 電子近似の範囲で固有状態を求めることになる。

電子間のクーロン相互作用の議論は後まわしにして、1 電子近似の範囲でこの模型と、一方適当な 1 電子ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーとからなるハミルトニアン  $H$  との関係述べて

おこう。いま吸着原子が存在しないときのハミルトニアンを  $H_0$  とし、吸着原子によって生ずるポテンシャルエネルギーの変化を  $V(\mathbf{r})$  とする。この  $V(\mathbf{r})$  は、第 1 に吸着原子の原子核および原子芯の電子からのポテンシャル、その他吸着原子によって生ずる周辺の吸着母体の電子分布の変化から生ずるポテンシャルをあらわしている。いま  $V(\mathbf{r})$  が零でない領域が吸着原子の大きさ程度の球であるとする。この領域の形は実際には必ずしも球である必要はない。また後で述べるように領域の大きさももう少し広いものであってもよいが、これが吸着母体の原子を含む程大きくなると、形式的には Anderson 模型を導くことが出来ても、その物理像が大分変わってくる。ここでそのような球の内部だけで定義された固有関数の組  $\{\varphi_j\}$  を考える。 $\{\varphi_j\}$  の定義は、たとえば、吸着原子内のハミルトニアン  $\tilde{H}$  と球表面での境界条件  $\varphi_j = 0$  をみたすものとする。このような  $\{\varphi_j\}$  の内エネルギー固有値の低いものは、原子芯の電子状態の波動関数に対応している。 $V$  と任意の関数  $\chi$  との積  $V\chi$  を  $\{\varphi_j\}$  で展開すると

$$V\chi = \sum_j \langle j | V | \chi \rangle \varphi_j \quad (2)$$

の展開式を得る。Anderson 模型は、 $\varphi_j$  として原子芯のものと、吸着の化学結合に参与すると考えられる最外殻の状態の波動関数  $\varphi_s$  だけを考え、それより高いエネルギー固有値をもつ  $\varphi_j$  を、(2)の展開式で無視することに相当する。詳しい議論は筆者達の論文<sup>5)</sup>をみていただきたいが、このような仮定で(1)の有効ハミルトニアンを導くことができるわけである。この議論は通常金属での擬ポテンシャルの理論と似ているが、擬ポテンシャルの理論では  $\varphi_j$  として原子芯の波動関数だけを考える点が大きな違いである。 $\varphi_j$  の定義に応じて、上記の  $\varphi_s$  のエネルギー固有値  $E_s$  および混合行列要素  $M_{ks}$ ,  $M_{sk}$  が

決まる。たとえば上に述べた定義では

$$M_{ks} = \langle k | V | s \rangle, \quad M_{sk} = -\langle s | E_s - H | k \rangle \quad (3)$$

となる。 $E_s$  と  $E_k$  がほぼ等しいときには、 $M_{ks} \simeq M_{sk}^*$  となりエルミット性をもっていると考えてよい。

このような議論を紹介した意図には、Anderson 模型でのパラメタ  $E_s$ ,  $M_{sk}$ ,  $M_{ks}$  は一義的に決まるものではないことを強調したいことも含まれている。吸着原子を水素原子とし、 $1s$  状態の波動関数を  $\varphi_s$  とする。このとき、水素原子の大きさ程度の球の表面で、 $\varphi_s = 0$  という境界条件を与えると、そのエネルギーはかなり自由原子の場合の  $1s$  状態のエネルギーより高くなる。しかし、吸着原子と吸着母体との化学結合の反結合 (antibonding) 状態を考えると、その波動関数は丁度考えている球の表面付近で零となるので、上記の  $\varphi_s$  は反結合状態の波動関数を近似的にあらわすと考えられる。

このとき結合状態の方は、 $M_{ks}$ ,  $M_{sk}$  の働きで、母体の方の状態から分離して (次の節の図および議論を参照されたい) 作られる。逆に結合状態の波動関数の水素原子内の振舞いは、球の表面でもっと振巾が大きくなるような境界条件たとえば  $d\varphi_s/dn = 0$  で決めた原子軌道に近いであろう。このような境界条件で決めた固有値は、 $\varphi_s = 0$  の条件のときより低くなって結合状態に対応したものになる。上記(3)の行列要素は、このような  $\varphi_s$  の定義が異なれば、それに応じて母体の波動関数との混合が適当に行われることを保証しているものである。したがって Anderson 模型での  $E_s$ ,  $M_{ks}$ ,  $M_{sk}$  は、原子軌道の定義を与えてはじめて決まるもので、アプリオリにそれぞれ独立に評価できるものではない。

もう一つ強調しておかなければならないのは、吸着原子によって持ちこまれるポテンシャルエネルギー  $V(r)$  は、かなり慎重に決めなければならないということである。また実際問題として、 $V(r) \neq 0$  の領域を吸着原子の大きさ程度に制限することが適当かどうか問題となる。さらに、水素原子の場合を例にとると、その電子雲は実際にはかなり球対称からずれているであろう。このことは、 $1s$  の他に  $2p$  状態も含めて水素原子内の波動関数を記述する必要があることを示唆している。

以上のような問題点があるが、Anderson 模型は、吸着原子と吸着母体からなる系の波動関数を、母体の波動関数と吸着原子の原子軌道とを混合させて記述しようとするもので、簡明な物理像が得られるという大きい利点がある。また後で述べるように吸着原

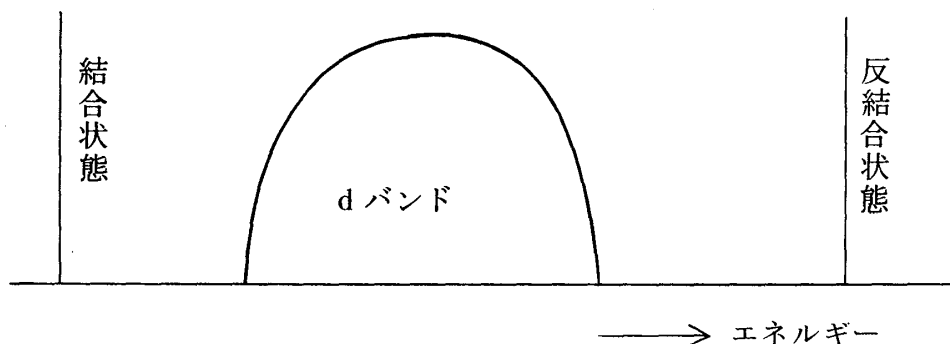
子内の電子間相互作用の取り扱いについてもよい見通しを与えるように思われる。上記の問題点を意識し、また利点を考えた上で、今までになされた事を次節以下で簡単に紹介したい。

## 2. Newns および Lyo-Gomer の理論

Newns<sup>1)</sup>は現象論的に Anderson 模型を用いて化学吸着を論じた。対象は遷移金属表面に吸着した水素原子である。1 電子近似の下で水素原子の 1 s 軌道にある電子のエネルギー分布は

$$\varphi_{s\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{E - E_{s\sigma} - \int \frac{M_{ks} M_{sk}}{E - E_k} dE_k} \quad (4)$$

で与えられる。ここで  $E_{s\sigma}$  は(1)式の  $H_A$  の最後の項を含めた Hartree-Fock 近似の 1s 状態のエネルギーである。 $M_{ks} M_{sk}$  を  $k$  によらない定数とし  $|M|^2$  とする。母体の状態の内、化学吸着に有効なのは d バンドであるとし、ある狭い範囲だけ広がった状態密度を考えて、(4)式を計算する。金属磁性との違いは、金属磁性では広いエネルギー巾をもつ s バンドと局在した d 状態の混合を考えるので、(4)に現われる積分をエネルギー  $E$  によらず一定と近似するが、ここでは積分の  $E$  依存性が重要である。結果は第 2 図に示すように、 $|M|^2$  がある程度大きいとき、d バンドの上と下に、それぞれ反結合状態



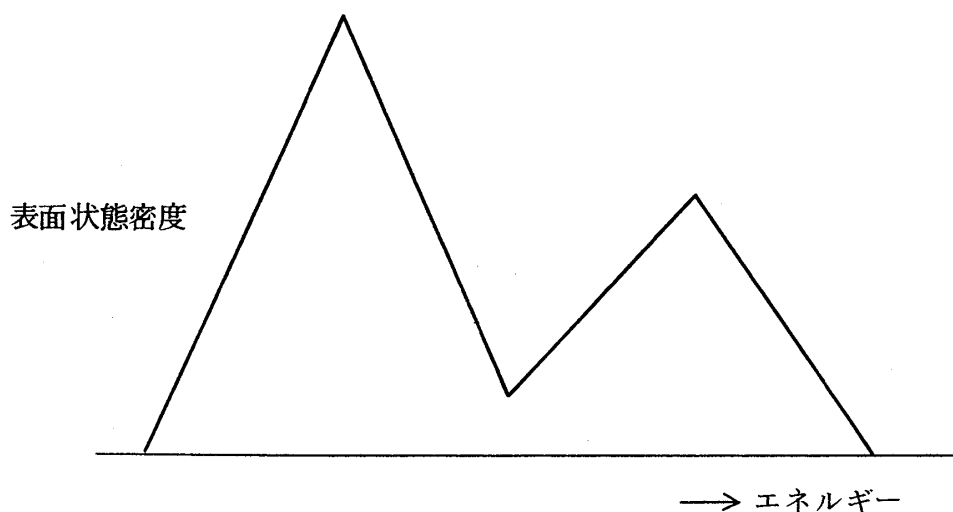
第 2 図

結合状態に相当したエネルギー準位があらわれる。Newns は  $E_s$  を水素原子のエネルギー値  $-13.6 \text{ eV}$  と金属の仕事関数 ( $d$  バンドに対する相対的位置を求めるために必要である) から求め、またクーロン積分  $U$  を適当に評価し、 $|M|^2$  をパラメータとして調節して、化学吸着のエネルギーが合理的なパラメタの範囲で実測値と一致するとした。とくに Ni と Cu の化学吸着のエネルギーが、後者の方が小さいことを説明できる点を強調している。Cu は  $d$  バンドが完全に満ちているが、水素原子の  $1s$  状態との化学結合の結果、反結合状態がフェルミ準位よりも上に出て電子が存在しなくなるので、結合エネルギーが得られる。しかし、この計算は  $d$  バンドだけを考えているが、Cu の場合  $d$  バンドと水素の  $1s$  だけを考えたのでは、反結合状態にも電子を入れなければならないので、適当に  $s$  バンドの存在を考慮に入れた計算を行っているらしい。

Ni の方が Cu よりも吸着エネルギーが大きくなるのは、Ni は  $d$  バンドに空席があるため、くわしい計算をしなくてもこの模型からは当然期待されることである。その他には、水素原子が少し負に帯電することなどが主な結論であるが、前にも述べたように化学結合エネルギーの絶対値だけを議論してパラメタの値を論じるのはあまり意味がない。とにかく Anderson 模型を応用してあまり変な結論が出てこないことを示したというのがこの仕事の意義であろう。

つぎに Anderson 模型による計算を、より第 1 原理からの計算に近ずける努力をしたのが、Lyo と Gomer の仕事である。<sup>2)</sup> ここでは前節に述べた Anderson 模型の基礎を明確に意識して、タングステンに吸着された水素原子の問題を定量的に論じようとしている。第 1 の目標は、field emission の実験で観測されたフェルミ準位より約  $1 \text{ eV}$  下にある共鳴準位 (水素原子の吸着によって出現する。ただしこれが本当の共鳴準位かどうか疑問があることは、研究会で戸谷氏によって指摘されている。) の解釈を与えることにある。この準位は光電子放射等によっても観測されている。なおフェルミ準位より  $5.4 \text{ eV}$  低いところには、別の共鳴準位が見られ、これが主要なもので、上記のフェルミ準位より約  $1 \text{ eV}$  のところにあるものは副次的なものと考えられる。

Lyo と Gomer は  $\varphi_s$  として自由水素原子の  $1s$  軌道を取り、混合行列要素を  $\varphi_s$  と吸着母体の波動関数との重なり積分をパラメタとして表現する。また吸着母体の電子状態の情報としては、金属表面での状態密度関数が与えられれば充分であるので、これを Newns のように簡単な関数を仮定しないで、Penn<sup>6)</sup> が実際に計算したものに近い関数を採用する。この関数は深い谷で隔てられた二つの山から成っていて、丁度 Fermi 準位より約  $1 \text{ eV}$  下ったところに深い谷がくる (第 3 図参照)



第 3 図

上記の重なり積分を適当な値にとると、共鳴準位、吸着エネルギーなど実験とよく一致する値がえられる。Fermi 準位より  $1\text{ eV}$  下ったところに共鳴準位が出現するのは、上記の表面の電子状態密度がこの附近で小さい値をとるためである。このことは、共鳴準位の中が表面の電子状態に比例するためにこの位置で非常に小さくなり、一方(4)式の分母の実部がこの附近で零となることが示されるので、ここで鋭い共鳴準位を生ずることによる。もし第3図の状態密度曲線の谷が浅いものであれば、はっきりした共鳴準位は生じない。したがって第3図の表面電子状態の状態密度曲線の形に大きく依存している。一方、フェルミ準位より  $-5.4\text{ eV}$  附近の共鳴準位は、Newns の計算に現われる d バンドより低いエネルギーをもつ結合状態のエネルギー準位に対応するものである。

重なり積分をパラメタとしている点を除くと、一応 nonempirical な計算となっていて、共鳴準位および吸着エネルギーが実験値とよく一致しているので、Lyo と Gomer の理論は注目を集めるのかも知れない。しかし、もう少し立入って調べると色々な問題点がある。まず共鳴準位について述べると、まず仮定した表面電子状態の状態密度が、Penn 以外の人々の計算とはあまりよく合っていないことである。<sup>7)</sup> 上記の谷がもっと浅いものがこれらの計算では得られているので、実際にフェルミ準位より  $1\text{ eV}$  下のあたりに共鳴準位が出現するかどうかあやしい。また、次節で述べるように実際の金属表



面の電子状態密度ないしは化学結合を考えるさいには、s バンドの存在を考慮する必要がある。現在のところ、表面での状態密度は tight binding 模型で d バンドを取扱い、s バンドの存在を無視しているので、この点からも共鳴準位等の電子構造の計算はかなりあいまいなもので、実験と合う合わないを議論するのはいささか早まっているといつてよい。

さらにモデルの基礎および吸着エネルギーの計算についての問題点を述べると、第一には、イメージポテンシャルの取扱いが問題である。その議論を紹介すると、吸着水素原子の光のエネルギー値  $E_{s\sigma}$  の評価をつぎのように行う。第一に、 $I = -13.6 \text{ eV}$  のイオン化エネルギー、つぎに自分自身の作るイメージ荷電とのエネルギーを  $-e^2/(4z)$  ( $e$  は電気素量、 $z$  は表面からの距離) と一定値にとる。原子核 (プロトン) の作るイメージ荷電は同じ考えで  $e^2/2z$  となるので、 $V_{im} = e^2/(4z)$  と定義すると  $I + V_{im}$  がえられる。つぎに考えている電子と異なるスピンをもつ電子 (スピン  $-\sigma$ ) との相互作用を考えると、第一に水素原子内の有効クーロン積分  $U$  (その評価は後で述べる)、つぎにそのイメージ荷電との相互作用から  $-2V_{im}$  をうる。これに  $-\sigma$  の電子の平均の個数  $n_{-\sigma}$  をかけると、Hartree-Fock 近似での  $E_{s\sigma}$  は

$$E_{s\sigma} = -I + V_{im} + (U - 2V_{im}) n_{-\sigma} \quad (5)$$

と得られる。 $U$  は電子親和エネルギー  $A$  とイオン化エネルギー  $I$  との差で  $U = A - I$  となり、 $12.9 \text{ eV}$  と評価される。 $V_{im}$ 、 $U$  の評価の議論を後まわしにして結果を述べると、もし水素原子が非磁性的で  $n_{\sigma} = n_{-\sigma}$  であり、しかもほとんど電氣的に中性とすると (実際の計算でもそうなる)、(5) 式で  $n_{\sigma} = n_{-\sigma} = 1/2$  とすれば

$$E_{s\sigma} = E_{s-\sigma} = -I + (U/2) = -7.1 \text{ eV} \quad (6)$$

となり  $V_{im}$  の値によらない。なおこれは真空準位の底から測ったものであるので、仕事関数を引くと、フェルミ準位から  $2.5 \text{ eV}$  下のところにある。これに吸着母体および真空の電子状態との混合の効果を入れて計算するわけであるが、吸着エネルギーの評価のさいには、イメージ荷電を含めた電子間の相互作用が、Hartree-Fock 近似では 2 重に数えられていることに注意して

$$E = E_0 - V_{im} - (U - 2V_{im}) n_{\sigma} \cdot n_{-\sigma} \quad (7)$$

をうる。ここで  $E$  は吸着エネルギー、 $E_0$  は 1 電子エネルギースペクトルから計算した

水素原子の存在によるエネルギー変化、(7)式の右辺の第2項は原子核とそのイメージ荷電との相互作用エネルギー、第3項が前記の電子相互作用が  $E_0$  では2重に数えられていることの補正項である。 $E_0$  は  $V_{im}$  の値にあまりよらない ( $E_{so}$  が  $V_{im}$  によらないことを上に述べた。)。  $n_o = n_{-o} = 1/2$  とすると、(7)式での  $V_{im}$  からの寄与は大体  $-V_{im}/2$  である。実際の計算では表面から測った水素原子核の距離  $z$  を1.5原子単位とすると  $-V_{im}/2 = -2.75$  eV となる。Lyo と Gomer の計算では吸着エネルギーは、2.5 ~ 3.6 eV と結論されているが、以上のように考えるとイメージ荷電からの寄与がその大部分を占めることになる。

以上の議論は、Lyo と Gomer の得た吸着エネルギーの値が一見実測値とよい一致を示しているように見えるが、実はイメージ電荷との相互作用の評価の仕方に大きく依存していることを示すためである。元来、イメージ力というのは、金属電子によるスクリーニングの効果であり、表面近くに水素原子が吸着されているときには上記のような簡単な評価の仕方では乱暴すぎると思われる。これを正しく取り入れることは、結局金属と水素からなる系での電子・電子相互作用をどのように計算するかという問題に帰着される。Hartree-Fock 近似の範囲で論じるのであれば、それは水素原子によってもたらされたポテンシャルエネルギーの変化  $V(r)$  の決め方であって、上記の Lyo と Gomer の理論は  $V(r)$  の評価とイメージ力によるエネルギーの評価を別々に行っている。前者については水素原子の実験値 (すなわち I と A) を用い、後者は古典的に、しかも表面から水素原子がかなり遠く離れているときのみに許されるような評価方法をとっている。それは水素原子内の電子と表面との距離を、水素原子核と表面との距離  $d$  でおきかえていることから明かであろう。

吸着エネルギーを上記のような批判にこたえて、Hartree-Fock の近似内でもっとも真面目に計算しようとする、 $V(r)$  は吸着母体の原子にまで広がったものと考えねばならないだろう。その場合はむしろ Slater<sup>4)</sup> の  $X\alpha$  法のような計算を行って、初めて実測値と比較しうる計算値を得ることができると考えねばならないだろう。

以上かなり Anderson 模型による定量的計算に批判的な意見を述べたが、しかし Anderson 模型の意義を全部否定しようという意図ではない。吸着母体の金属の電子状態との mixing を考えることは、波動関数がエネルギーに応じて吸着原子と金属原子の中間領域で変化することを取り入れている点で、固定した原子軌道を用いる LCAO 的アプローチよりも優れている点がある。しかしその本領は、前にも述べたように、適当なパラメタで吸着状態を記述できることにあり、吸着エネルギーの絶対値を論じるよりも、

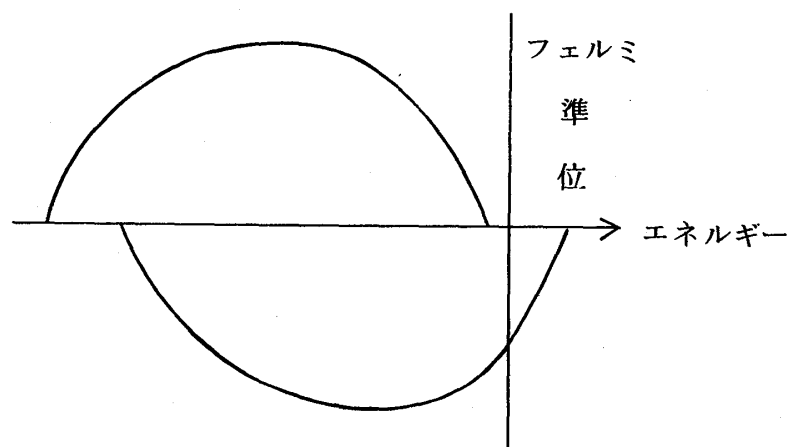
もっと別の応用を考えた方がよさそうである。次節に触媒作用と d バンドとの関係を論じるが、触媒作用あるいはそこ迄行かなくても化学吸着の吸着に至るまでのプロセスなどの議論に用いるべきではないだろうか。また、吸着原子の電子状態や磁氣的性質などの半定量的理解には充分役に立つと思われるので、今後の実験データに期待したい、磁氣的性質についてはあまり議論しなかったが、上記の取扱いでは吸着原子には上向き、下向きのスピンの電子が同数存在する非磁性的状態になっていると仮定している。しかし条件によっては磁氣的性質が問題となる筈で、色々な可能性が考えられる。これについては文献<sup>9)</sup>を参照していただくことにするが、強磁性金属の場合はその表面での電子状態自身が問題となる。そのときの吸着原子の状態も興味ある問題である。

#### 4. 触媒作用と d バンドの役割

水素分子の解離吸着のさい、Ni, Pd 等では活性化エネルギーを必要としないのに対し、Cu ではそれがある。このことが、 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{DH}$  の触媒作用の有無を決めるとされている。これについて、Deuss と Avorid<sup>9)</sup> は金属原子 2 コと水素分子の系で、水素分子と金属原子対を平行に置き、水素原子間の距離と金属原子から水素分子（水素原子対）までの距離をパラメタとして、種々の原子配置のエネルギーを LCAO で計算している。金属原子の原子軌道を 3d 軌道（原子対を結ぶ線に垂直な方向に伸びたもの）としたときには、活性化エネルギーなしに水素分子が解離してそれぞれの金属原子に吸着するのに対し、3d の代りに 4s 軌道をとるとどうしても途中でエネルギーが高くなり、活性化エネルギーが必要となると結論している。この原因は 3 中心ないし 4 中心積分（水素原子対と金属原子対の原子軌道を含むもの）であるとしているが、その物理像は明かでない。同様な計算は伊藤氏<sup>10)</sup>によってもなされている。このような問題を Anderson 模型で議論することは興味ある問題である。上記の議論は、Ni では化学吸着に 3d 軌道が関与しているのに対し、Cu では 4s のみと仮定している。前節にも述べたように Newns の議論では、Cu でも 3d バンドが化学吸着に大きな役割を演じていることになっている。結局のところ d バンドと水素原子の 1s 軌道の混合行列要素の大きさに関係したことで現在のところはっきりした結論は出せない。

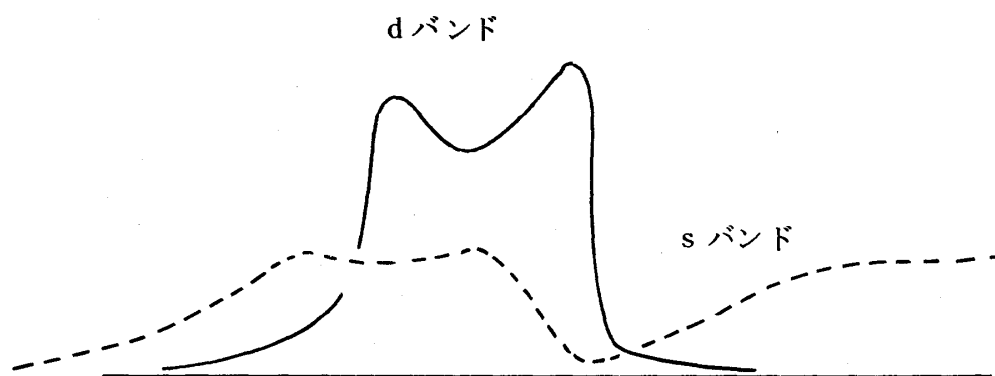
遷移金属表面での化学吸着を考えると、3d バンドだけを考えるのは危険なことである。遷移金属では、よく知られているように 3d バンドの他に 4s バンドあるいはむしろ自由電子に近いエネルギー Spektrum をもつという意味で、自由電子バンドとも呼ぶべきエネルギーバンドが存在する。この両者の共存が重要な意味をもつことは、

倉氏と筆者の遷移金属中の非遷移元素不純物 (Al, Si 等) の電子状態の研究<sup>11)</sup>から知られている。少し本題からずれるが、その内容を述べると Ni 中に Zn, Al, Si 等の置換型の不純物を入れると、飽和磁化が不純物原子の原子価を  $z$  とすると不純物原子 1 コ当り  $-z$  ボーア磁子の減少を示す。これは価電子がすべて母体の d バンドに収容されると考えるときに期待される数字である。(第 4 図参照) これは母体での 3d 状態



第 4 図 Ni の強磁性状態での d バンドのスケッチ

と自由電子状態の混り、不純物原子の s, p 軌道と 3d バンドおよび自由電子バンドとの混りを考えると、とくにフェルミ準位が d バンドの上端付近にあるときに起る現象であることが上記の研究で明らかにされた。<sup>11)</sup> 第 5 図に示すように、遷移金属中の自由電



第 5 図 遷移金属の s バンドと d バンド

子バンドは  $s-d$  混合の影響で、 $d$  バンド下の方と上の方へ分れて、 $d$  バンドの上端付近が状態密度の谷になっている。このような構造を考慮に入れて、 $d$  バンドなり  $s$  バンドなりの役割を議論する必要があるが、母体金属の  $d$  バンドはそれ自身化学吸着に与えると同時に、 $s$  バンドのエネルギーの低い状態に第5図のようなピークを作り、これも或程度化学吸着ないしは上記の解離に役割を果しているはずである。上記の LCAO の議論は、このような団体のバンドの特徴が入っていない。

最後に最近 Anderson と Haldane<sup>3)</sup> によって議論されていることを紹介したい。この議論は元来半導体中のいわゆる深い準位を作る不純物（遷移元素、Cu, Zn等）が何故いくつもの不純物準位を作るかという問題を取扱うものであるが、吸着原子にも適用できると考えているようである。上記の深い不純物準位の話は、いくつかの準位は不純物原子に入る電子数の変化に対応して生ずると考えられている。もし自由イオンであれば、異なる原子価状態のエネルギーは非常に違っていて、とても半導体での狭いギャップの中にいくつも出現するとは考えられない。このエネルギーの差は電子間のクーロン相互作用の積分  $U$  と関係しているが、もしこの  $U$  が非常に小さくなっておれば、たとえば  $d$  対称性の不純物準位で収容する電子の数が異なってもあまりエネルギーが違わない筈である。<sup>\*注</sup> ここで、たとえばバレンスバンドと不純物原子の原子軌道との混合を考えると、その結果として生ずる不純物準位がバレンスバンドの上端に近いときは、この不純物準位の状態の波動関数は不純物原子の周辺に広く分布していて、不純物原子の原子軌道のもつウェイトが小さい。したがってこの準位に電子を複数収容したとしても、不純物原子内のクーロン相互作用は、波動関数の中の原子軌道の係数を  $A$  とすると、 $A^4 U$  程度の大きさ ( $A < 1$ ) になる。 $A$  が非常に小さくなるためには、第6図に示すようにバレンスバンドの上端の附近の状態密度が上端から測ったエネルギーについて、少なくともその1次か、あるいはそれ以上の急な増加をもつものでなければならない。そこで遷

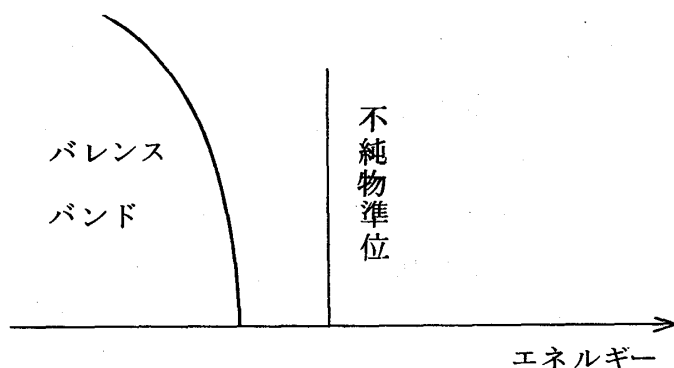
---

#### 脚注

半導体の不純物準位の話に深く立入ることは避けたいが、たとえば Cu の場合、Ga を別にドーピングして、その原子数が Cu の原子数より大きくなると Cu から電子を取去る働きをする。ドーピングした Ga の量によって不純物準位の位置が変わる。

たとえば、 $N(\text{Cu})$ ,  $N(\text{Ga})$  をそれぞれの原子数として、 $N(\text{Cu}) < N(\text{Ga}) < 2N(\text{Cu})$  と  $2N(\text{Cu}) < N(\text{Ga}) < 3N(\text{Cu})$  で不純物準位の位置がことなる。

移金属のdバンドの上端も、上端からエネルギーを低くすると非常に急激に立上るので同様な効果が期待できる。触媒作用というのは、異なる電子数の状態がエネルギー的に遠く離れていないために、かなり自由に電子を余分に収容ないし放出される場合に期待できるというのが



第 6 図

Andersen と Haldane の論旨である。今後の議論の一つの方向を示しているように思われる。

原論文とあわせて読んでではじめて理解できるような議論を長く述べたが、いささかでも今後の参考になれば幸いである。

## 文 献

- 1) D. M. Newns, Phys. Rev. **178** (1969) 178
- 2) S. K. Lyo and R. Gomer, Phys. Rev. **10B** (1974) 4161
- 3) P. W. Anderson and F. D. M. Haldane, preprint
- 4) J. C. Slater and K. H. Johnson, Physics Today 1974 October 34 およびそれに引用された文献
- 5) J. Kanamori, K. Terakura and K. Yamada Prog. theor. Phys. **41** (1969) 1426; Prog. theor. Phys. Supplement **46** (1970) 221
- 6) D. R. Penn, Phys. Rev. **B9** (1974) 839
- 7) 寺倉清之, 物性 1974年 2月号 53 頁およびそれに引用された文献を見られたい。
- 8) たとえば J. R. Schrieffer, J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 561
- 9) H. Deuss and A. van der Avoird, Phys. Rev. **8B** (1973) 2442
- 10) H. Itoh, J. appl. Phys. Supplement 2, Pt. 2 (1974) 497 (Proc. 2nd Internal. Conf. on Solid Surfaces)
- 11) K. Terakura and J. Kanamori, Prog. theor. Phys. **46** (1971) 1007; J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1520